

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
-
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

09/07011

PCT/JP00/05334

09.08.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 25 AUG 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 8月31日

JP 00105334

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第245496号

出 願 人
Applicant (s):

触媒化成工業株式会社

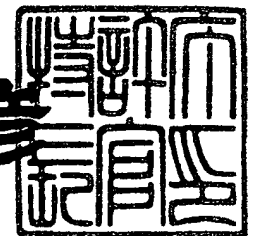
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3051278

【書類名】 特許願

【整理番号】 99Q356P010

【提出日】 平成11年 8月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社 若松工場内

【氏名】 西 田 広 泰

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社 若松工場内

【氏名】 榎 本 直 幸

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社 若松工場内

【氏名】 小 松 通 郎

【特許出願人】

【識別番号】 000190024

【氏名又は名称】 触媒化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9815952

【プルーフの要否】 要

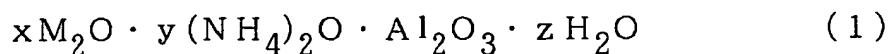
【書類名】明細書

【発明の名称】新規なアルミナ水和物粒子、アルミナ水和物粒子分散ゾルおよび
インク受容層形成用塗布液

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される組成を有し、



$$2 \times 10^{-4} \leq x \leq 25 \times 10^{-4}$$

$$0.1 \times 10^{-4} \leq y \leq 20 \times 10^{-4}$$

$$0.6 \leq z \leq 2.5$$

(式中、Mはアルカリ金属、xはアルカリ金属を M_2O で表したときの Al_2O_3 1
モルに対するモル数、yはアンモニアを $(NH_4)_2O$ で表したときの Al_2O_3 1モ
ルに対するモル数、zは Al_2O_3 1モルに対する水和水(H_2O)のモル数を示す)

平均粒子径が $0.02 \sim 0.2 \mu m$ の範囲にあり、

全細孔容積が $0.5 \sim 1.5 ml/g$ の範囲にあり、かつ

細孔径が $15 \sim 30 nm$ の範囲にある細孔の細孔容積が $0.3 \sim 1.0 ml/g$
の範囲にあることを特徴とするアルミナ水和物粒子。

【請求項2】

アルミン酸アルカリ金属塩水溶液またはアルミニウム塩水溶液を中和すること
によってアルミナヒドロゲルを調製し、

アルミナヒドロゲルを濾過し、水および／またはアンモニア水で洗浄し、

アルミナヒドロゲルのpHを $9 \sim 12$ の範囲に調整し、かつ温度を $50 \sim 105^\circ C$ の範囲にして、アルミナヒドロゲルを熟成し、

アルミナヒドロゲルに酸を添加することによって解膠してアルミナヒドロゾル
を調製したのち、

該アルミナヒドロゾルを乾燥することを特徴とするアルミナ水和物粒子の製造
方法。

【請求項3】

請求項1に記載のアルミナ水和物粒子を水に分散してなるアルミナ水和物粒子

分散ゾル。

【請求項 4】

Al_2O_3 濃度 20 重量%のときの粘度が 50～2000 CP の範囲にあることを特徴とする請求項 3 に記載のアルミナ水和物粒子分散ゾル。

【請求項 5】

Al_2O_3 濃度 20 重量%のときの吸光度 (ABS) が 2.0 以下であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載のアルミナ水和物粒子ゾル。

【請求項 6】

請求項 1 に記載のアルミナ水和物粒子と

バインダーとが、

水および／または有機溶媒に分散していることを特徴とするインク受容層形成用塗布液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルミナ水和物粒子および該粒子分散ゾルならびに該粒子を用いたインク受容層形成用塗布液に関する。さらに詳しくは、アルカリ金属酸化物およびアンモニア成分が極少量存在したアルミナ水和物粒子であって、水分散体にしたときに粘度が低く、透明性が高いアルミナ水和物粒子、および該粒子が分散したゾルならびに該粒子を含むインク受容層形成用塗布液に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

従来から、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物などの金属酸化物微粒子、金属水酸化物微粒子あるいはこれらを溶媒に分散させたゾルは種々の用途に用いられている。具体的には、触媒、触媒担体、膜形成材、樹脂中のフィラー、種々バインダー、滑り性向上剤、潤滑剤、増粘剤、化粧品配合剤などの用途が挙げられる。

【0003】

昨今、このアルミナ、アルミナ水和物粒子を、印刷記録媒体用の受容層形成用

に使用することに対して期待が高まっている。たとえば、特公平3-24906号公報には、カチオン性水和アルミニウム酸化物を含む受容層を有する記録媒体が水溶性染料インクでの印刷に好適であることが記載されている。

また、特公平4-115984号公報には、擬ペーマイトアルミナからなる層の上に多孔性シリカからなる層を設けた記録用シートは、透明性が高くインクの吸収性が高いことが記載されている。

【0004】

さらにまた、特開平6-55829号公報には、平均粒子径が $2\sim 50\mu\text{m}$ 、平均細孔直径が $8\sim 50\text{nm}$ 、細孔容積が $0.8\sim 2.5\text{cc/g}$ の多孔性シリカ粒子からなる層を有し、その上層に、アルミナゾルを乾燥して得られる擬ペーマイト多孔質層を有する記録用シートは、インクの吸収性が高く、色素の安定性が良好であることが記載されている。

【0005】

これとは別に、本願発明者らは特願平10-206284号において酸化物粒子表面に、特に金属カチオンが Al^{3+} であるカチオン性水和金属化合物を担持した正のゼータ電位を持つ酸化物粒子を含むインク受容層形成用塗布液を用いて形成したインク受容層付記録用シートであって、滲みがなく、鮮明に印刷することが可能であり、かつ耐水性、耐候性、退色性などに優れたものを提案している。

【0006】

しかしながら、従来の細孔径の小さいあるいは細孔容積の小さいアルミナ粒子を用いた場合は、色素の安定性に優れるものの、インクの吸収速度が遅く吸収容量も小さいために滲みが生じたり、不鮮明になることがあった。

また、アルミナ、アルミナ水和物粒子の平均細孔径は、通常、約 $5\sim 15\text{nm}$ の範囲にあり、これ以上の細孔径の大きなものが得られにくく、仮に得られたとしても細孔容積が減少していたり、さらには2次処理や特別な方法を必要とするなど、経済的に不効率であるという問題もあった。

【0007】

さらにまた、従来のアルミナまたはアルミナ水和物粒子分散ゾルは粘度が高くなったり、粒子が凝集しやすいために、 Al_2O_3 濃度が約8重量%以上の高濃度

のゾルを調製しにくく、このため低濃度ゾルを輸送することになるため輸送費用がかさんだり、上記したような用途に使用するに際して低濃度ゾルしか調製できないために、たとえば、被膜形成時に低濃度であるために被膜を厚くすることができず、また膜厚を厚くするためには塗布液の塗布乾燥を繰り返すことが必要となるなど、多くの問題を有していた。

【0008】

しかも、従来のアルミナまたはアルミナ水和物粒子を用いて高濃度のゾルを調製したとしても、透明性が低下したり粘度が高くなりすぎたりするなどの問題があった。

特に、多孔質のアルミナでは透明性が高く、粘度が低いゾルを得ることは困難であった。

【0009】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決するためになされたものであって、細孔容積が大きくかつ特定の細孔径の範囲にあるアルミナ水和物粒子、および高濃度であっても粘度が低く、透明性が高いアルミナ水和物粒子分散ゾルを提供することを目的としている。

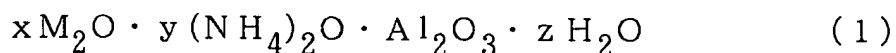
【0010】

また、本発明は前記アルミナ水和物粒子を用いたインク受容層形成用塗布液を提供することを目的としている。

【0011】

【発明の概要】

本発明に係るアルミナ水和物粒子は、下記一般式（1）で表される組成を有し



$$2 \times 10^{-4} \leq x \leq 25 \times 10^{-4}$$

$$0.1 \times 10^{-4} \leq y \leq 20 \times 10^{-4}$$

$$0.6 \leq z \leq 2.5$$

（式中、Mはアルカリ金属、xはアルカリ金属を M_2O で表したときの Al_2O_3 1

モルに対するモル数、 y はアンモニアを $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ で表したときの Al_2O_3 1 モルに対するモル数、 z は Al_2O_3 1 モルに対する水和水 (H_2O) のモル数を示す)

平均粒子径が $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲にあり、

全細孔容積が $0.5 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ の範囲にあり、かつ

細孔径が $15 \sim 30 \text{ nm}$ の範囲にある細孔の細孔容積が $0.3 \sim 1.0 \text{ ml/g}$ の範囲にあることを特徴としている。

【0012】

本発明に係るアルミナ水和物の製造方法は、アルミン酸アルカリ金属塩水溶液またはアルミニウム塩水溶液を中和することによってアルミナヒドロゲルを調製し、

アルミナヒドロゲルを濾過し、水および／またはアンモニア水で洗浄し、

アルミナヒドロゲルの pH を $9 \sim 12$ の範囲に調整し、かつ温度を $50 \sim 105^\circ\text{C}$ の範囲にして、アルミナヒドロゲルを熟成し、

アルミナヒドロゲルに酸を添加することによって解膠してアルミナヒドロゾルを調製したのち、

該アルミナヒドロゾルを乾燥することを特徴としている。

【0013】

本発明に係るアルミナ水和物粒子分散ゾルは、前記記載アルミナ水和物粒子が水に分散したものである。このアルミナ水和物粒子分散ゾルは、 Al_2O_3 濃度 20 重量%にしたときの粘度が $50 \sim 2000 \text{ CP}$ の範囲にあることが好ましい。また、このアルミナ水和物粒子分散ゾルは Al_2O_3 濃度 20 重量%のときの吸光度 (ABS) が 0.6 以下であることが好ましい。

【0014】

本発明に係るインク受容層形成用塗布液は、前記記載のアルミナ水和物粒子とバインダーとが、

水および／または有機溶媒に分散していることを特徴としている。

【0015】

【発明の具体的説明】

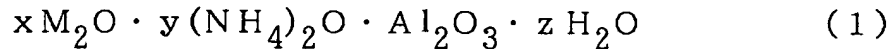
以下、本発明に係るアルミナ水和物粒子、アルミナ水和物粒子分散ゾルおよび

インク受容層形成用塗布液について具体的に説明する。

[アルミナ水和物]

本発明に係るアルミナ水和物は、下記一般式(1)で表されることを特徴とするものであり、特定の比でアルカリ金属およびアンモニアを含むものである。

【0016】



(式中、Mはアルカリ金属、xは Al_2O_3 1モルに対するアルカリ金属を M_2O で表したときのモル数、yは Al_2O_3 1モルに対するアンモニアを $(NH_4)_2O$ で表したときのモル数、zは Al_2O_3 1モルに対する水和水を H_2O で表したときのモル数を示す)

アルミナ水和物粒子中のアルカリ金属を M_2O で表したときのモル数xは、 Al_2O_3 1モルに対して $2 \times 10^{-4} \sim 25 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}$ モルの量の範囲にあることが望ましい。アルカリ金属酸化物 M_2O の量が 2×10^{-4} モル未満では、アルミナ水和物粒子を用いて形成したインク受容層付記録シートに印刷を施したときに、変色することがある。これは、アルカリ金属酸化物の量が 2×10^{-4} モル未満では、アルミナ水和物の表面活性が高くなるため染料などの有機物の変質するためと推測される。また、アルカリ金属酸化物の量が 25×10^{-4} モルを越えるとアルミナ水和物粒子が分散したゾルの安定性が低下したり、粘度が高くなることがあるので、高濃度のゾルを得ることが困難となることがある。

【0017】

また、アルミナ水和物粒子中のアンモニアを $(NH_4)_2O$ で表したときのモル数yは、 Al_2O_3 1モルに対して $0.1 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}$ モルの範囲である。

$(NH_4)_2O$ の量が 0.1×10^{-4} モル未満では、アルミナ水和物粒子を用いて形成したインク受容層付記録シートに印刷した場合、印刷色に変色することがある。また、 $(NH_4)_2O$ の量が 20×10^{-4} モルを越えるとアルミナ水和物粒子が分散したゾルの安定性が低下したり粘度が高くなることもあり高濃度のゾルを得ることが困難になることがある。

【0018】

さらに、 Al_2O_3 1 モルに対する水和水 (H_2O) のモル数 z は 0.6 ~ 2.5 モルの範囲にある。

水和水の量が 0.6 モル未満では、粒子の分散性が低下することがあり、また粒子の電荷量が小さくなりインクの吸着性が低下する傾向にあり、2.5 モルを越えると粒子の細孔容積が小さくなりインクの吸収性が低下する傾向にある。

【0019】

ここで、水和水とはアルミナ水和水粒子を 100℃ で 2 時間乾燥した後であっても残存している水分をいい、このような水和水は、100℃ で 2 時間乾燥した試料を N_2 気流中で 600℃ まで昇温したとき発生するガス中の水分をカールフイッシャー法によって定量される。

このようなアルミナ水和水粒子は、平均粒子径が 0.02 ~ 0.2 μm 、好ましくは 0.03 ~ 0.15 μm の範囲にあることが望ましい。

【0020】

アルミナ水和水粒子の平均粒子径が 0.02 μm 未満ではアルミナ水和水粒子分散ゾルの粘度が高くなり、これを用いて調製するインク受容層形成用塗布液も粘度が高くなり、塗工性が低下することがある。また、アルミナ水和水粒子の平均粒子径が 0.2 μm を越えると、分散ゾルにおいては透明性が低下することがあり、このため得られるインク受容層の透明性、印刷画像の鮮明さが低下することがある。

【0021】

なお、アルミナ水和水粒子の平均粒子径は、粒度分布測定装置（堀場製作所（株）製：CAPA-700）によって測定した。

このようなアルミナ水和水粒子の全細孔容積は、0.5 ~ 1.5 ml/g 、好ましくは 0.6 ~ 1.4 ml/g の範囲にあることが望ましい。全細孔容積が 0.5 ml/g 未満では、アルミナ水和水粒子を使用して得られるインク受容層のインク吸収量が小さくなり鮮明な印刷ができない場合があり、1.5 ml/g を越えるとインクの滲みが生じやすくなることがある。

【0022】

またこのアルミナ水和水粒子における細孔径が 15 ~ 30 nm の範囲にある細

孔の細孔容積は、 $0.25 \sim 1.0 \text{ ml/g}$ 、好ましくは $0.3 \sim 0.8 \text{ ml/g}$ の範囲にあることが望ましい。細孔径が $15 \sim 30 \text{ nm}$ の範囲の細孔容積が 0.25 ml/g 未満の場合は、アルミナ水和物粒子を使用して得られるインク受容層のインク吸収量が小さくなるとともにインク吸収速度が遅くなるために滲みが生じたり鮮明な印刷ができない場合があり、 1.0 ml/g を越えると耐水性が低下する傾向にある。

【0023】

なお、アルミナ水和物粒子の全細孔容積は、水銀圧入式ポロシメーター（アムコ社製：2000型）により細孔径が 600 \AA 以上の細孔容積を求め、 N_2 吸着法により細孔径が 600 \AA 以下の細孔容積を求め、この2つの細孔容積の合計値を全細孔容積とした。また、細孔径が $15 \sim 30 \text{ nm}$ の範囲にある細孔の細孔容積は、前記全細孔容積測定の際に得られる細孔径が $15 \sim 30 \text{ nm}$ の範囲の細孔容積から求めた。

【0024】

このようなアルミナ水和物粒子は、たとえば以下の製造方法によって製造される。

まず、アルミン酸アルカリ金属塩水溶液またはアルミニウム塩水溶液を中和することによってアルミナヒドロゲルを調製する。

アルミン酸アルカリ金属塩水溶液としては、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムなどの水溶性塩水溶液が挙げられ、とくにアルミン酸ナトリウム水溶液が好適に使用される。

【0025】

また、アルミニウム塩水溶液としては、硫酸アルミニウム水溶液、塩化アルミニウム水溶液などが挙げられ、硫酸アルミニウム水溶液が好適である。

より具体的には、アルミン酸アルカリ金属塩水溶液とアルミニウム塩水溶液とを、必要に応じてアルカリ金属の水酸化物および／またはアンモニア水等のアルカリまたは鉱酸、有機酸等の酸の存在下で中和すれば、アルミナヒドロゲルを調製することができる。また、アルミン酸アルカリ金属塩水溶液を鉱酸・有機酸などの酸性化合物で中和することによってもアルミナヒドロゲルを調製することが

でき、さらにアルミニウム塩水溶液をアルカリ金属の水酸化物および／またはアンモニア水によって中和することによってもアルミナヒドロゲルを調製することができる。

【0026】

アルカリ金属の水酸化物水溶液としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ストロンチウムなどの水溶液が挙げられ、このうち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム水溶液が好適である。またアンモニア成分として、分解によってアンモニアを発生する尿素を用いることもできる。

鉱酸としては、硫酸、塩酸、硝酸などが挙げられ、有機酸としては酢酸、蔞酸、クエン酸などが挙げられる。

【0027】

このとき、必要に応じて結晶成長抑制剤を添加してもよい。結晶成長抑制剤としては、グルコン酸、アスパラギン酸、アジピン酸などのカルボン酸、グルコン酸塩、アスパラギン酸塩、アジピン酸塩などのカルボン酸塩が好ましく用いられる。

このような各水溶液の濃度としては、アルミナヒドロゲルが生成しうる量であれば、特に制限されるものではないが、生成する Al_2O_3 としての濃度が1～5重量%の範囲となるようにすることが望ましい。

【0028】

調製したアルミナヒドロゲルのpHは約9～12であることが望ましい。

また調製時のアルミナヒドロゲルの液温は10～50℃の範囲あることが望ましい。

こうして調製したアルミナヒドロゲルは、濾過したのち、水および／またはアンモニア水を用いて洗浄して塩を除去する。このとき、アルミナ水和物粒子中のアルカリ金属が、酸化物換算で $2 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}$ モル／モル Al_2O_3 の範囲となるように洗浄する。

【0029】

洗浄したアルミナヒドロゲルは、 Al_2O_3 としての濃度が約1～7重量%の範囲となるように水分を調整し、必要に応じてアンモニア水を加えてpHを9～1

2の範囲に調整し、次いで温度を50～105℃、好ましくは80～105℃の範囲にして、10～100時間加熱してアルミナヒドロゲルを熟成する。

なお、含まれているアンモニアは熟成中または熟成後にできるだけ飛散させて除去することが好ましい。このため必要に応じて、熟成を終了した後に減圧にするなどしてアンモニアを除去してもよい。アンモニア除去は、アルミナヒドロゲルスラリーのイオン電導度が10～1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで行うことが好ましい。このような範囲のイオン電導度にしておけば、最終的に得られる粒子中のアンモニアを $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ で表したときに $0.1 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}$ モル/モル Al_2O_3 以下にすることができる。

【0030】

次いで、洗浄したアルミナヒドロゲルを酸添加によって解膠することによってアルミナヒドロゾルを得ることができる。このとき使用される酸としては、前記したような塩酸、硝酸などの鉱酸、酢酸などの有機酸が挙げられる。

酸の添加量としては、解膠できる量であればできるだけ少ない量が好ましく、概ね Al_2O_3 1モルに対して酸0.2モル以下であることが望ましい。

【0031】

解膠して得られたアルミナヒドロゾルは、熱風中で乾燥して本発明に係るアルミナ水和物粒子が製造される。また、得られたアルミナ水和物粒子を水に分散させることによって本発明のアルミナ水和物粒子分散ゾルを得ることができる。

このときの乾燥方法は、得られるアルミナ水和物粒子の分散性を損なわない方法であれば特に制限はないが、特にスプレードライなどの噴霧乾燥法は分散性を損なうことが少ないので好ましい。

【0032】

噴霧乾燥する際は、噴霧乾燥域に供給する熱風温度は150～400℃の範囲が好ましく、乾燥域からの排気ガスの温度は60～150℃の範囲にあることが好ましい。

噴霧乾燥域に供給する熱風温度が150℃未満では、前記したアルミナ水和物粒子中のアンモニアを $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ で表したときの量を、 20×10^{-4} モル/モル Al_2O_3 以下にすることができず、本願発明の高濃度で低粘度かつ高透明性の

アルミナ水和物粒子、アルミナ水和物粒子ゾルが得られないことがある。また、 400°C を越えるとアンモニアを $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ で表したときの量が 0.1×10^{-4} モル/モル Al_2O_3 以下となることができるが、溶媒（水）への分散性が低下し、安定で均一なゾルあるいは塗膜形成用の塗工液を得ることが困難となる。また、印刷色の変色の原因となることがある。

【0033】

[アルミナ水和物粒子分散ゾル]

本発明に係るアルミナ水和物粒子分散ゾルは、以上のようなアルミナ水和物粒子が水に分散したものである。

このようなアルミナ水和物粒子分散ゾルは、 Al_2O_3 としての濃度が20重量%にしたときの粘度が50～2000CP、好ましくは100～500CPの範囲にあることが望ましい。

【0034】

粘度が50CP未満では、インク受容層形成用塗布液などの塗工液の粘度も低くなるため厚膜の塗膜を1度の塗布で形成することが困難となることがある。また、2000CPを超えると塗工液の粘度が高くなりすぎることがあり、このため塗工液のハンドリングが困難となったり、粘度を下げるために塗工液を希釈すると却って厚膜の塗膜を1度の塗布で形成することが困難となることがある。

【0035】

また、 Al_2O_3 としての濃度を20重量%に調製したときのゾルの吸光度（ABS）は、2.0以下、好ましくは1.5以下であることが望ましい。吸光度が2.0を越えると、アルミナ水和物粒子を使用して得られる被膜の透明性が不十分となることがある。

なお、粘度は、粘度測定装置（TOKIMEC, INC(社)製：BM型）を用いて測定し、吸光度は、分光光度計（日立製作所(株)製：U-2000型）を用いて波長550nmの吸光度を測定した。

【0036】

本発明に係るアルミナ水和物粒子分散ゾルは、上記した特定の組成を有するアルミナ水和物粒子が分散しているので、 Al_2O_3 としての濃度を40重量%程度

まで高めることができる。なお、 Al_2O_3 としての濃度が40重量%を越えると、塗工液の粘度が高くなり、塗工液のハンドリングができない場合があり、均一な膜厚の塗膜を形成することが困難となる場合がある。

【0037】

[インク受容層形成用塗布液]

本発明のインク受容層形成用塗布液は、以上のようなアルミナ水和物粒子とバインダーとが、水および／または有機溶媒に分散していることを特徴としている。

バインダー

本発明のインク受容層形成用塗布液に用いられるバインダーとしては、主として親水性ポリマーが使用され、具体的には、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどである。さらにこれらは、変性して使用することもできる。また、疎水性ポリマーをバインダーとして使用することもできる。

【0038】

これらバインダーの使用量は、バインダーの種類によっても異なるが、アルミナ水和物粒子に対して5～60重量%、好ましくは10～40重量%の範囲にあることが好ましい。

バインダー量が5重量%未満では、インク受容層と基材シートとの接着力が不足してインク受容層が剥離しやすく、またインク受容層の強度が不十分であり、60重量%を越える場合はインクの受容量が低下したり、耐水性が低下することがある。

【0039】

また本発明に係るインク受容層形成用塗布液には、インク受容層と基材シートとの接着性を向上させたり、インク受容層の強度、耐候性を向上させたり、またインク受容層の細孔構造を調節することを目的として、上記酸化物粒子およびバインダーの他に、酸化防止剤、セルロース類などの有機ポリマー、バイオ繊維、無機ポリマー、無機微粒子などを含んでいてもよい。

【0040】

本発明のインク受容層形成用塗布液に用いられる溶媒としては水および／または有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、イソプロピルアルコール、エタノール、ブタノールなどが挙げられる。

このようなインク受容層形成用塗布液は、上前記アルミナ水和物粒子を水に分散させ、これに上記した各成分を混合することによって調製することができる。

【0041】

このとき、塗布液中のアルミナ水和物粒子の濃度は、塗布方法によって適宜選択されるが、好ましくは2～40重量%、特に好ましくは5～30重量%の範囲にあることが望ましい。

なお、濃度が2重量%未満では、塗膜形成用の塗工液濃度を高くすることができないため厚膜の塗膜を得ることができず、また濃度が40重量%を越えると塗工液の粘度が高くなり、塗工液のハンドリングができない場合や乾燥ムラを生じることがあり、均一な塗膜を形成することが困難となる場合がある。

【0042】

〔インク受容層形成方法およびインク受容層〕

基材シート上にインク受容層を形成する方法としては公知の方法が採用でき、基材の種類によって好ましい方法を採用すればよい。

具体的には、前記したインク受容層形成用塗布液を、スプレー法、ロールコーター法、ブレードコーター法、バーコーター法、カーテンコーター法などで、基材シート上に塗布した後、乾燥することによって形成することができる。

【0043】

また、基材はあらかじめプライマー処理して用いてもよい。

本発明に用いられる基材シートとしては、特に限定されないが、PET、塩ビなどの樹脂製フィルムシート、各種紙、鋼板、布などが用いられる。

このようにして形成されたインク受容層は、全細孔容積が0.5～1.5 ml/gの範囲にあることが好ましい。

【0044】

インク受容層の全細孔容積が0.5 ml/g未満であると、インクの吸収容量が小さいための滲みが生じ、鮮明で高精度の画像が得られないことがある。また

インク受容層の全細孔容積が 1.5 ml/g より大きいと、染料の定着性が低下したり、インク受容層の強度が低くなることもある。

基材シート上に形成されるインク受容層の厚さは、シートの厚さ、印刷物の用途、印刷用インクの種類などによって、任意に選定することができるが、通常 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。インク受容層の厚さが $5 \mu\text{m}$ 未満では、インクの吸収容量が不足して、滲みが生じたり、また、インクの使用量を減じた場合は色彩が低下することがある。インク受容層の厚さが $100 \mu\text{m}$ より大きいものは、一回の塗工で得ることが困難であり、複数回の塗工を行うことは経済性の点で問題となる他、塗工して乾燥する際にひび割れが生じたり剥離することがある。

【0045】

【発明の効果】

本発明のアルミナ水和物粉末は、特定の量でアルカリ金属酸化物およびアンモニアを含んでいる。このため、アルミナ水和物の表面活性が低く、このアルミナ水和物の表面活性による染料などの有機物の変質が抑制されている。このため、このアルミナ水和物粒子を用いて形成したインク受容層付記録シートは印刷を施したときに変色したりすることがない。このようなアルミナ水和物粉末は、高濃度に分散させても、ゾルの安定性が低下したり、粘度が高くなることなく、このため厚膜の被膜を形成することができる。

【0046】

このようなアルミナ水和物粉末は、細孔径が大きく、しかも細孔容積も増大しているので、インク受容層形成用に使用すると、色素の安定性に優れるとともに、インクの吸収速度が早く、吸収容量も大きく、しかも滲みが生じることもない。

【0047】

【実施例】

以下、本発明を実施例によってさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

【0048】

【実施例 1】

アルミナ水和物粒子の調製

アルミン酸ソーダ水溶液 (Al_2O_3 としての濃度 3 重量%) 12.7 Kg を攪拌しながら、これに濃度 26 重量%のグルコン酸ソーダ水溶液 7.3 g を添加し、次いで硫酸アルミニウム水溶液 (Al_2O_3 としての濃度 1.5 重量%) 25 Kg を 12 分間で添加してアルミナヒドロゲルを調製した。このときの温度は 30℃で、pH は 10.2 であった。

【0049】

その後、攪拌を停止し、30℃で90分間熟成を行った。

次いで、フィルターにて、生成したアルミナヒドロゲルを濾過し、濃度 1.5 %のアンモニア水によって洗浄した。このときのアルミナ中のアルカリおよび硫酸根の残存量は、 Na_2O として0.022重量%、 SO_4 として0.062重量% (いずれも乾燥したアルミナ粉末基準) であった。

【0050】

洗浄したアルミナヒドロゲルに水を加えて Al_2O_3 として5.0重量%に調整し、これに濃度 15 %のアンモニア水を加えてpHを11.2に調整し、ゆっくり攪拌しながら95℃で80時間熟成を行った。なお、熟成中は濃度 15 %のアンモニア水を加えながらpHを11.2に維持した。

次いで、温度を100～105℃に維持しながら、蒸発する水蒸気およびアンモニアガスを排気しながらアルミナヒドロゲルスラリーの伝導度が $100\ \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで約20時間アンモニア除去操作を行った。

【0051】

アンモニア除去操作後、温度を95℃に下げた後、 Al_2O_3 の重量に対して5.5重量%の酢酸を添加し、3時間攪拌した後35℃に冷却し、純水を加えて Al_2O_3 としての濃度 5.0 重量%のアルミナヒドロゾルを調製した。

次に、噴霧乾燥器により、噴霧乾燥域に供給する熱風の温度が250℃、乾燥域からの排出ガスの温度が $100 \pm 10^\circ\text{C}$ の範囲に調整しながら、前記アルミナヒドロゾルを供給して噴霧乾燥し、アルミナ水和物粒子 (A) からなる粉末を得た。

【 0 0 5 2 】

得られたアルミナ水和物粒子（A）についてアルカリ金属含有量、アンモニア含有量、平均粒子径および全細孔容積を分析した。

結果を表 1 に示す。

水分散ゾルの調製

また、アルミナ水和物粒子（A）を水に分散させて、 Al_2O_3 濃度 2 0 重量 % の水分散ゾルを調製し、粘度を測定した。さらにまた、アルミナ水和物粒子（A）を、 Al_2O_3 として濃度 2 0 重量 % となるように分散させた水分散体を調製し、吸光度を測定した。

【 0 0 5 3 】

結果を合わせて表 1 に示す。

インク受容層形成用塗布液の調製

上記で得られたアルミナ水和物粒子（A）を固形分濃度 1 5 重量 % となるように水に分散し、この分散液 1 0 0 重量部と、濃度 1 0 重量 % のポリビニルアルコール水溶液 3 7 . 5 重量部を混合して塗布液を調製した。

【 0 0 5 4 】

記録用シートの調製

次いで、この塗布液をバーコーターにより P E T フィルム上に塗布し、乾燥後、1 4 0 ° C で加熱処理して記録用シートを得た。インク受容層の厚さは 3 0 μ m であった。

得られた記録用シートについて、下記のように印刷を施し、評価した。

【 0 0 5 5 】

結果を表 1 に示す。

印刷

得られた記録用シートに、純正の染料インクを用いてインクジェットプリンター（GRAPHTEC 社製：Masterjet）により 2 c m 四方のべた塗りのパターン W を印刷した。色はマゼンタ、ブラック、シアンおよびイエローを使用し、出力の変更により濃度を変えて印刷し、以下の評価を行った。

【 0 0 5 6 】

[濃度]

濃度はカラー反射計（日本電色工業製：KRD-2200）により測定した。なお、濃度は1.2以上あれば特に問題なく使用できる。

[滲み]

各印刷ドットの形状を顕微鏡で観察し、以下の基準で評価した。

【0057】

完全に円形であり滲みのないもの : ◎

円形であるが僅かに滲みの認められるもの : ○

円形であるが明らかに滲みのあるもの : △

[乾燥速度]

顕微鏡観察により、色の異なる2ドットが重なったものについて色の混合状態を観察し、以下の基準で評価した。

【0058】

色の混合の認められないもの : ◎

色の混合の僅かに認められるもの : ○

色の混合の明らかに認められるもの : △

[耐水性]

印刷片を水に浸漬して顔料および染料の溶出を観察し、以下の基準で評価した。

【0059】

滲みの認められないもの : ◎

滲みの僅かに認められるもの : ○

滲みの明らかに認められるもの : △

顔料または染料の溶出の認められるもの : ×

【0060】

【実施例2】

実施例1の洗浄工程で、濃度1.5%のアンモニア水のかわりに濃度0.5%のアンモニア水を使用した洗浄した以外は実施例1と同様にしてアルミナ水和物粒子(B)を調製した。

なお、上記アンモニアによる洗浄後のアルミナ水和物粒子（B）中のアルカリおよび硫酸根の残存量は、 Al_2O_3 に対して Na_2O として0.12重量%（乾燥基準）、 SO_4 として0.28重量%（乾燥基準）であった。

【0061】

また、アンモニア除去工程後のアルミナヒドロゲルスラリーの伝導度は250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

得られたアルミナ水和物粒子（B）についてアルカリ金属含有量、アンモニア含有量、平均粒子径および全細孔容積を分析した。

結果を表1に示す。

【0062】

水分散ゾルの調製

また、アルミナ水和物粒子（B）を水に分散させて、 Al_2O_3 濃度20重量%の水分散ゾルを調製し、粘度を測定した。さらにまた、アルミナ水和物粒子（B）を、 Al_2O_3 として濃度20重量%となるように分散させた水分散体を調製し、吸光度を測定した。

【0063】

結果を表1に示す。

インク受容層形成用塗布液の調製

上記で得られたアルミナ水和物粒子（B）を固形分濃度15重量%となるように水に分散し、この分散液100重量部と、濃度10重量%のポリビニルアルコール水溶液37.5重量部を混合して塗布液を調製した。

【0064】

記録用シートの調製

次いで、この塗布液をバーコーターによりPETフィルム上に塗布し、乾燥後、140℃で加熱処理して記録用シートを得た。インク受容層の厚さは30 μm であった。

得られた記録用シートについて、実施例1と同様に印刷を施し、評価した。

【0065】

結果を表1に示す。

【0066】

【実施例3】

実施例1のアンモニア除去工程で、アルミナヒドロゲルスラリーの伝導度が $50\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで約80時間アンモニア除去操作を行った以外は実施例1と同様にしてアルミナ水和物粒子(C)からなる粉末を得た。

得られたアルミナ水和物粒子(C)についてアルカリ金属含有量、アンモニア含有量、平均粒子径および全細孔容積を分析した。

【0067】

結果を表1に示す。

水分散ゾルの調製

また、アルミナ水和物粒子(C)を水に分散させて、 Al_2O_3 濃度20重量%の水分散ゾルを調製し、粘度を測定した。さらにまた、アルミナ水和物粒子(C)を、 Al_2O_3 として濃度20重量%となるように分散させた水分散体を調製し、吸光度を測定した。

【0068】

結果を表1に示す。

インク受容層形成用塗布液の調製

上記で得たアルミナ水和物粒子(C)を固形分濃度15重量%となるように水に分散し、この分散液100重量部と、濃度10重量%のポリビニルアルコール水溶液37.5重量部を混合して塗布液を調製した。

【0069】

記録用シートの調製

次いで、この塗布液をバーコーターによりPETフィルム上に塗布し、乾燥後、 140°C で加熱処理して記録用シートを得た。インク受容層の厚さは $30\mu\text{m}$ であった。

得られた記録用シートについて、実施例1と同様に印刷を施し、評価した。

【0070】

結果を表1に示す。

【0071】

【実施例 4】

実施例 1 の熟成工程で、95℃で80時間熟成のかわりに100℃で80時間熟成を行った以外は実施例 1 と同様にしてアルミナ水和物粒子 (D) からなる粉末を得た。

得られたアルミナ水和物粒子 (D) についてアルカリ金属含有量、アンモニア含有量、平均粒子径および全細孔容積を分析した。

【0072】

結果を表 1 に示す。

水分散ゾルの調製

また、アルミナ水和物粒子 (D) を水に分散させて、 Al_2O_3 濃度 20 重量% の水分散ゾルを調製し、粘度を測定した。さらにまた、アルミナ水和物粒子 (D) を、 Al_2O_3 として濃度 20 重量% となるように分散させた水分散体を調製し、吸光度を測定した。

【0073】

結果を表 1 に示す。

インク受容層形成用塗布液の調製

上記で得たアルミナ水和物粒子 (D) を固形分濃度 15 重量% となるように水に分散し、この分散液 100 重量部と、濃度 10 重量% のポリビニルアルコール水溶液 37.5 重量部を混合して塗布液を調製した。

【0074】

記録用シートの調製

次いで、この塗布液をバーコーターにより PET フィルム上に塗布し、乾燥後、140℃で加熱処理して記録用シートを得た。インク受容層の厚さは 30 μm であった。

得られた記録用シートについて、実施例 1 と同様に印刷を施し、評価した。

【0075】

結果を表 1 に示す。

【0076】

【比較例 1】

アルミナ水和物粒子

実施例 1 の噴霧乾燥域に供給する熱風の温度を 450°C 、乾燥域からの排出ガスの温度が $180 \pm 10^{\circ}\text{C}$ の範囲に調整した以外は実施例 1 と同様にしてアルミナ水和物粒子 (E) からなる粉末を得た。

【0077】

得られたアルミナ水和物粒子 (E) についてアルカリ金属含有量、アンモニア含有量、平均粒子径および全細孔容積を分析した。

結果を表 1 に示す。

また、アルミナ水和物粒子 (E) を水に分散させて、 Al_2O_3 濃度 20 重量% の水分散体を調製し、粘度を測定した。さらにまた、アルミナ水和物粒子 (C) を、 Al_2O_3 として濃度 20 重量% となるように分散させた水分散体を調製し、吸光度を測定した。

【0078】

結果を表 1 に示す。

インク受容層形成用塗布液の調製

上記アルミナ水和物粒子 (E) を固形分濃度 15 重量% となるように水に分散させた分散液 100 重量部と、濃度 10 重量% のポリビニルアルコール水溶液 37.5 重量部を混合して塗布液を調製した。

【0079】

記録用シートの調製

次いで、この塗布液をバーコーターにより PET フィルム上に塗布し、乾燥後、 140°C で加熱処理して記録用シートを得た。受容層の厚さは同様に $30\ \mu\text{m}$ であった。得られた記録用シートについて、実施例 1 と同様に印刷を施し、評価した。

【0080】

結果を表 1 に示す。

【0081】

【比較例 2】

アルミナ水和物粒子

実施例 1 と同様にしてアルミナヒドロゾルを調製し、温度 5 0℃で減圧にしな
がら濃縮して濃度 1 5 重量%のアルミナヒドロゾルとした。

このゾルの一部を風乾してアルミナ水和物粒子 (F) の粉末とした。

【0 0 8 2】

得られたアルミナ水和物粒子 (F) についてアルカリ金属含有量、アンモニア
含有量、平均粒子径および全細孔容積を分析した。

結果を表 1 に示す。

水分散ゾルの調製

また、アルミナ水和物粒子 (F) を水に分散させて、 Al_2O_3 濃度 2 0 重量%
の水分散体を調製し、粘度を測定した。さらにまた、アルミナ水和物粒子 (F)
を、 Al_2O_3 として濃度 2 0 重量%となるように分散させた水分散体を調製し、
吸光度を測定した。

【0 0 8 3】

結果を表 1 に示す。

インク受容層形成用塗布液の調製

上記アルミナ水和物粒子 (F) を濃度 1 5 重量%となるように分散させたアル
ミナヒドロゾルを 1 0 0 重量部と、濃度 1 0 重量%のポリビニルアルコール水溶
液 3 7. 5 重量部を混合して塗布液を調製した。

【0 0 8 4】

記録用シートの調製

次いで、この塗布液をバーコーターにより P E T フィルム上に塗布し、乾燥後
、1 4 0℃で加熱処理して記録用シートを得た。受容層の厚さは同様に 3 0 μ m
であった。得られた記録用シートについて、実施例 1 と同様に印刷を施し、評価
した。結果を表 1 に示す。

【0 0 8 5】

【比較例 3】

アルミナ水和物粒子の調製

アルミン酸ソーダ水溶液 (Al_2O_3 としての濃度 3 重量%、) 1 2. 7 K g を攪
拌しながら、これに濃度 2 6 重量%のグルコン酸ソーダ水溶液 7. 3 g を添加し

、次いで硫酸アルミニウム水溶液 (Al_2O_3 としての濃度1.5重量%) 25Kgを12分間で添加してアルミナヒドロゲルを調製した。このときの温度は30℃で、pHは10.2であった。次いで、攪拌を停止し、30℃で90分間熟成を行った。

【0086】

次いで、フィルターにて濾過した後、濃度1.5%のアンモニア水によって十分に洗浄した。このとき、アルミナヒドロゲル中のアルカリおよび硫酸根の残存量は Al_2O_3 に対して、 Na_2O として0.022重量% (乾燥基準)、 SO_4 として0.12重量% (乾燥基準) であった。次いで洗浄したアルミナヒドロゲルに水を加えて Al_2O_3 としての濃度を5.0重量%に調整し、これに濃度15%のアンモニア水を加えてpHを11.2に調整し、ゆっくり攪拌しながら60℃で10時間熟成を行った。

【0087】

熟成中は濃度15%のアンモニア水を加えながらpHを11.2に維持した。

次に、温度95℃で、 Al_2O_3 の重量に対して15.5重量%の酢酸を添加し、3時間攪拌した後35℃に冷却し、純水を加えて Al_2O_3 としての濃度5.0重量%のアルミナヒドロゾルを調製した。

次に、噴霧乾燥器により、噴霧乾燥域に供給する熱風の温度が250℃、乾燥域からの排出ガスの温度が $100 \pm 10^\circ\text{C}$ の範囲に調整しながら、前記アルミナヒドロゾルを供給して噴霧乾燥し、アルミナ水和物粒子(G)からなる粉末を得た。

【0088】

得られたアルミナ水和物粒子(G)についてアルカリ金属含有量、アンモニア含有量、平均粒子径および全細孔容積を分析した。

結果を表1に示す。

水分散ゾルの調製

また、アルミナ水和物粒子(G)を水に分散させて、 Al_2O_3 濃度20重量%の水分散ゾルを調製し、粘度を測定した。さらにまた、アルミナ水和物粒子(G)を、 Al_2O_3 として濃度5重量%となるように分散させた水分散体を調製し、

吸光度を測定した。

【0 0 8 9】

結果を表 1 に示す。

インク受容層形成用塗布液の調製

上記アルミナ水和物粒子（G）を固形分濃度 1 5 重量％となるように水に分散させた分散液 1 0 0 重量部と、濃度 1 0 重量％のポリビニルアルコール水溶液 3 7. 5 重量部を混合して塗布液を調製した。

【0 0 9 0】

記録用シートの調製

次いで、この塗布液をバーコーターにより P E T フィルム上に塗布し、乾燥後、1 4 0℃で加熱処理して記録用シートを得た。受容層の厚さは同様に 3 0 μ m であった。得られた記録用シートについて、実施例 1 と同様に印刷を施し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0 0 9 1】

【表1】

表1

	アルミナ水和物粒子					水和物分散ゾル		インク受容層			
	M ₂ O含有量 モル/モルAl ₂ O ₃ ×10 ⁻⁴	(NH ₄) ₂ O含有量 モル/モルAl ₂ O ₃ ×10 ⁻⁴	平均粒子 径 (μm)	全細孔容 積 (ml/g)	細孔容積 (15~30nm) (ml/g)	粘度 濃度20重量% (CP)	吸光度 濃度20重量%	反射 濃度	滲み	乾燥 速度	耐水 性
実施例1	3.5	2.8	0.05	0.91	0.50	100	0.82	1.4	◎	◎	◎
実施例2	19.4	15.6	0.06	0.80	0.30	1490	1.18	1.3	○	◎	◎
実施例3	10.0	0.5	0.06	0.82	0.41	135	0.95	1.3	◎	◎	◎
実施例4	12.8	3.9	0.06	1.20	0.71	57	1.25	1.4	◎	◎	◎
比較例1	4.6	3.0	0.30	0.45	0.20	4500	2.80	1.1	△	△	△
比較例2	30.0	155.0	0.50	0.51	0.21	8400	3.10	1.0	△	△	△
比較例3	3.5	25.0	0.03	0.31	0.10	6500	1.57	1.0	△	△	△

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 細孔容積が大きくかつ特定の細孔径の範囲にあり、高濃度の分散ゾルにしたときの粘度が低く、しかも透明性が高いアルミナ水和物粒子を提供する。

【解決手段】 式 $xM_2O \cdot y(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot zH_2O$ [$2 \times 10^{-4} \leq x \leq 25 \times 10^{-4}$, $0.1 \times 10^{-4} \leq y \leq 20 \times 10^{-4}$, $0.6 \leq z \leq 2.5$, Mはアルカリ金属、xはアルカリ金属を M_2O で表したときの Al_2O_3 1モルに対するモル数、yはアンモニアを $(NH_4)_2O$ で表したときの Al_2O_3 1モルに対するモル数、zは Al_2O_3 1モルに対する水和水のモル数を示す] で表される組成を有し、平均粒子径が0.0

2 ~ 0.2 μm の範囲にあり、全細孔容積が0.5 ~ 1.5 ml / g の範囲にあり、かつ細孔径が15 ~ 30 nm の範囲にある細孔の細孔容積が0.3 ~ 1.0 ml / g の範囲にあるアルミナ水和物粒子。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000190024]

1. 変更年月日 1997年 8月26日

 [変更理由] 住所変更

 住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

 氏 名 触媒化成工業株式会社
